

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000012043 A**

(43) Date of publication of application: **14.01.00**

(51) Int. Cl.

H01M 4/92

H01M 8/02

H01M 8/10

(21) Application number: **11117327**

(22) Date of filing: **23.04.99**

(30) Priority: **23.04.98 JP 10129510**

(71) Applicant: **NE CHEMCAT CORP**

(72) Inventor: **ITO MASARU
SATO JUNJI**

(54) **ELECTRODE CATALYST FOR SOLID
HIGH-POLYMER ELECTROLYTE- TYPE FUEL
CELL, AND ELECTRODE, ELECTROLYTE
FILM/ELECTRODE JUNCTION BODY AND SOLID
HIGH-POLYMER ELECTROLYTE-TYPE FUEL
CELL USING THE CATALYST**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrode catalyst having superior poison resistance with respect to carbon monoxide by causing conductive carbon to carry a cubic solid solution alloy of platinum and ruthenium, and hexagonal ruthenium which has a specified crystal element grain size.

SOLUTION: In order to improve the dispersed state

of a metal on a carrier, to enlarge the specific surface area of the metal, and thereby to enhance activity per catalyst weight, the crystal grain element size of both a cubic solid solution alloy of platinum and ruthenium, and hexagonal ruthenium, when measured by powder-method X-ray diffraction, is set preferably 10 to 100 angstroms, and more preferably, 10 to 80 angstroms. Moreover preferably, the total amount of platinum and ruthenium carried by a conductive carbon carrier is set 10 to 80 wt %, and more preferably, 20 to 60%. As the conductive carbon, a carbon powder, such as carbon black, acetylene black, and graphite is used, and its specific surface area is desirably 100 to 1,300 m²/g.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

識別記号	F1	P
(51)InCl ₃	4/92	
HO1M	8/02	
	8/10	

(21) 出願番号	特願平1-117327
(22) 出願日	平成11年4月23日 (1998. 4. 23)
(31) 優先権主張番号	特願平10-128510
(32) 優先日	平成10年4月23日 (1998. 4. 23)
(33) 優先権主張国	日本 (JP)
(71) 出願人	000229188 エヌ・イーケムヤット株式会社 東京都港区浜松町2丁目4番1号
(72) 発明者	伊藤 賢 千葉県市川市南大野2-4 B 507
(73) 発明者	佐藤 洋二 千葉県南安市明南3番地 盛海楼5-502号
(74) 代理人	100084308 弁護士 岩見谷 周宏

(54) 【発明の名称】
固体高分子電解質型燃料電池用電極組態、並びに該組態を用いた電極、電解質膜一電極接合体および固体高分子電解質型燃料電池

【課題】一般化炭素に対し優れた耐酸腐蝕性を有する固体高分子・電解質型燃料電池用電極触媒、並びに該触媒を用いた電極、電解質膜・電極接合体および固体高分子・電解質型燃料電池を提供する。

【解決手段】白金とルチニウムとの立方晶固溶体合金持たせ、白金とルチニウムを導電性カーボンに担持してなる電極細線、並びに該細線を用いた電極、電解質膜一電極接合体および前記燃料電池。

【請求項1】白金とルテニウムとの立方晶固溶体合金および六方晶ルテニウムを導電性カーボンに担持してなる固体高分子電解質型燃料電池用電極触媒。

【請求項2】粉末法X線回折で測定したとき、立方晶型溶体合金および六方晶型ルチニウムの結晶子径が各々100～1000オングストロームである請求項1に記載の触媒。

【請求項3】触媒重量に対する白金およびルチニウムの合計担持量が10～80重量%である請求項1または2に記載の電極触媒。

【請求項4】 固体高分子電解質型燃料電池のアノード電極用である請求項1、2または3に記載の電極触媒。

【請求項5】 燃料処理された導電性多孔質カーボンからなる支持基材の一方の表面に、請求項1、2または3のいずれか1項に記載の電解触媒および高分子電解質粒子を含む触媒層を形成してなる固体高分子燃料電池用電極。

【請求項6】固体高分子電解質型燃料電池のアノード電極用である請求項5に記載の電極。

【請求項7】 固体高分子電解質膜と電極触媒及O₂高分子電解質粒子を含む触媒層と導電性多孔質支持基材とを有する固体高分子電解質型燃料電池用電解質膜一電極接合体であって、

前記触媒層及び前記支持基材は前記固体高分子電解質膜の両面にこの順で形成されていて、固体高分子電解質膜の一方の側にある一組の触媒層及び支持基材はアノー

アノード反応 (水素の場合)

総括反応 (水素の場合)

【0003】アノドおよびカソードでは、それぞれ電極反応を加速するために電極触媒が用いられる。従来、電極触媒として、白金触媒：白金と、パラジウムロジウム、イリジウム、ルテチウム、オスミウムおよび金の1種以上を組み合わせたもの、白金とスズ、タングステン、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅等の卑金属の1種以上を組み合わせたものを炭粉または合金粉末として使用するが、あるいはこうした金属または合金を増粘剤カーボン粒子に担持して使われてきた。

【0004】一般に燃料電池では、アルコール、炭化素等の燃料を予め改質器で改質して得られる水素富化スが使用されている（ガス改質型燃料電池）が、作動

(運転) 温度の低いプロトタイプ電池は電解質が燃料電池
物では、燃料ガス中の一般に酸素、炭酸ガス等の不
純物が電極表面中の白金を被覆して分解を助大させ、
が低下する。これを防ぐために、白金をルテチウム、
リジウム、ロジウム等と合金化して使用することが
されている(D. W. McKee and A. J. Scarpelli, Jr., J. Electrochem. Tech., 6 (1969) p. 101)。また、これらの合金

*電極を形成し、固体高分子電解質膜の他方の側にある別の一組の触媒膜及び支持基材はカソード電極を形成しており、

前記触媒層の少なくとも一つは請求項1、2または3に記載の電極触媒を含有してなる前記前記電解質膜—電極接合体。

【請求項8】請求項7に記載の電解質膜一電極接合体の
アノード電極およびカソード電極の各支持基材に、それぞれアノードガス分配板およびカソードガス分配板を配置してなる固体高分子電解質型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

[1001]

【発明の属する技術分野】本発明は、一種化炭素に對する優れた耐接溶性を有する固体高分子電解質型燃料電池用電極触媒、並びに該触媒を用いた固体高分子電解質型燃料電池用電極、固体高分子電解質型燃料電池用電解質膜—電極接合体および固体高分子電解質型燃料電池に關する。

[0002]

【従来の技術】固体燃料の一種である燃料電池は、出力密度が高く、低温で動作し、有害物質を含む排気ガスをほとんど出さずに、従来の内燃機関に代わる動力源としての駆動力として注目されている。燃料電池は、燃料槽（フューエル）に水素やメタノール等の燃料ガスを、酸（酸化剤）（オキソジェン）に空気または酸素含有ガスを供給し、水式の如く、フューエルと酸料をプロトンに酸化し、カソードで酸素を水に還元して発電する。

$$2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$$
$$/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{C}$$

中で、白金とルテチウムとの原子比が1:1付近の白金-ルテチウム合金を導電性カーボン粒子に担持した触媒が高い触媒毒性を有することが開示されている（特開6-260207号、特開平9-35723号）。

【0005】一方、フーノードに直接、メタノールを供給して発電する直接型メタノール燃料電池では、メタノールの電気化学的酸化に基いて、白金とルチニウムとをそれぞれ含む金属の状態で導電性カーボンに共存保持させ、触媒（国際公表特許WO97/21256）または白金とルチニウムとを白金は金属の状態で、ルチニウムは化合物の状態で導電性カーボンに共存保持させた触媒（特開平3-222361号）が、白金とルチニウムとの合焼体より高い性能を与えることが開示されている。

10006

【充満が解決しようとする課題】しかしながら、従来、白金・ニッケル・水素系アノード触媒の性能は十分でなく、更なる性能の向上が必要であった。特に、ガス質型燃料電池のアノード触媒としては一般に炭素に対する耐腐食性が低いため、アノード分極が大きいという点があった。また、直接型メタノール燃料電池のアノ

11

アセチレンラック50gの代わりに、BET比表面積1300m²/gのケッチェンラック(三菱化学社製、EC-DJ600)67gを用いた以外は実施例1の(1)と同様に33%Pt担持カーボン粉末を得た。

(2) Pt-Ru担持カーボン触媒の調製
40%Pt担持カーボン粉末83gの代わりに前記(1)で得た33%Pt担持カーボン粉末60gを、またRu17gを含む塩化ルチニウムの代わりにRu40gを含む塩化ルチニウムを用いた以外は実施例1の(2)と同様に25%Pt-35%Ru担持カーボン触媒(A-2)を得た。

[0033] この触媒をXRDで測定したところ、図1に示すように、 $2\theta=38\sim44^\circ$ に多価ピークが存在するという結果が得られた。これはピーク分離の手法により、 $2\theta=38.32^\circ$ に六方晶Ruの(100)回折ピークが、 $2\theta=39.94^\circ$ に本合金の(111)回折ピークが、 $2\theta=42.10^\circ$ に六方晶Ruの(002)回折ピークが、また $2\theta=43.94^\circ$ に六方晶Ruの(101)回折ピークがあると分析された。 $2\theta=39.94^\circ$ の本合金の(111)回折ピークと $2\theta=43.94^\circ$ の六方晶Ruの(101)回折ピークとのピーク強度比は1:2.5であった。本合金および六方晶Ruの結晶子径は、それぞれ46オングストロム、72オングストロムであった。

[0034] 実施例3

(1) Pt担持カーボン粉末の調製
カーボンラック(Cabot社製、Vulcan-XC-72R)を真空熱処理し、BET比表面積120m²/gの部分グラファイト化カーボンラックを得た。次に、アセチレンラック50gの代わりに部分グラファイト化カーボンラック70.2gを、またPt33gを含む水酸化白金アンミン水溶液の代わりにPt19.8gを含む水酸化白金アンミン水溶液を用いた以外は実施例1の(1)と同様に22%Pt担持カーボン粉末を得た。

(2) Pt-Ru担持カーボン触媒の調製

40%Pt担持カーボン粉末83gの代わりに前記(1)で得た22%Pt担持カーボン粉末90gを、またRu17gを含む塩化ルチニウムの代わりにRu10gを含む塩化ルチニウムを用いた以外は実施例1の(2)と同様に20%Pt-10%Ru担持カーボン触媒(A-3)を得た。この触媒をXRDで測定したところ、 $2\theta=39.93^\circ$ に本合金の(111)回折ピークが、また $2\theta=43.95^\circ$ に六方晶Ruの(101)回折ピークがあり、前者の回折ピークと後者の回折ピークとのピーク強度比は3:1であった。本合金および六方晶Ruの結晶子径は、それぞれ45オングストロム、83オングストロムであった。

[0035] 実施例4

12

(1) Pt担持カーボン粉末の調製

アセチレンラック50gの代わりに、BET比表面積850m²/gのカーボンラック(三菱化学社製、CE-850)60gを、またPt33gを含む水酸化白金アンミン水溶液の代わりにPt20gを含む水酸化白金アンミン水溶液を用いた以外は実施例1の(1)と同様に25%Pt担持カーボン粉末を得た。

(2) Pt-Ru担持カーボン触媒の調製

40%Pt担持カーボン粉末83gの代わりに前記(1)で得た25%Pt担持カーボン粉末80gを、またRu17gを含む塩化ルチニウムの代わりにRu20gを含む塩化ルチニウムを用いた以外は実施例1の(2)と同様に20%Pt-20%Ru担持カーボン触媒(A-4)を得た。この触媒をXRDで測定したところ、 $2\theta=40.02^\circ$ に本合金の(111)回折ピークが、また $2\theta=43.96^\circ$ に六方晶Ruの(101)回折ピークがあり、前者の回折ピークと後者の回折ピークとのピーク強度比は1:1.5であった。本合金および六方晶Ruの結晶子径は、それぞれ31オングストロム、79オングストロムであった。

[0036] 比較例1

実施例1の(1)で得られた40%Pt担持カーボン粉末を比較例1の触媒(C-1)とする。

比較例2

D. W. McKee and A. J. Scarpellito, Jr., J. Electrochem. Tech. 6(1969) 101に記載の製法に従って、BET比表面積230m²/gのカーボンラック(Cabot社製、Vulcan-XC-72R)50gを脱イオン水1.5Lに投入してスラリーとした。次に、これに白金33gを含む塩化白金酸(H₂PtCl₆)水溶液330mLおよびRu17gを含む塩化ルチニウム水溶液170mLを追加した。次いで、ロータリーエバポレーターを用いて、このスラリーを80~95℃に加熱して真空吸引し、濃縮乾燥させた。得られたペースを粉砕し、100% (容重%) 水素気流中、125℃で3時間還元し、33%Pt-17%Ru担持カーボン触媒(C-2)を得た。この触媒をXRDで測定したところ、 $2\theta=39.8^\circ$ にPt-Ru合金の幅広い(111)回折ピークを示した。また、この合金の結晶子径は27オングストロムであった。 $2\theta=44^\circ$ および $2\theta=69^\circ$ 付近には六方晶Ruに由来するピークは検知されなかった。

[0037] 比較例3

特開平3-22361号に記載の製法に従って、Pt3.3gを含む塩化白金酸水溶液1Lに亜硫酸水素ナトリウム33gを投入した後、30%過酸化水素水溶液500mLを加えた。次いで、これに水酸化ナトリウム水溶液を添加して液のpHを6に調整した。このコロイド液を超音波で攪拌しながら、Ru1.7gを含む塩化ルチニウム水溶液200mLを滴下した。次に、これに

13

実施例1の(1)で用いたのと同じアセチレンラック50gを添加した後、16時間攪拌してスラリーとした。スラリーを濾過し、得られたペースを水洗、乾燥、粉砕し、窒素気流中、300℃で1時間熱処理し、33%Pt-17%Ru担持カーボン触媒(C-3)を得た。この触媒をXRDで測定したところ、 $2\theta=39.5^\circ$ にPt-Ru合金の幅広い(111)回折ピークが認められた。このことから、PtおよびRuは、均と合金化せず、Ptは単独で存在していると推定された。Ruは、金属Ruとしても、あるいはRuO₂としても検知されなかった。Ptの結晶子径は20オングストロムであった。X線光電子分光法によると、Ru3d5/2ピークが281~283eV付近に出現することから、RuはRuO₂~RuO₃の非晶質酸化物として存在すると推定された。

[0038] 実施例5

テフロンプラ30-J(三井フルオロケミカル製)30gを脱イオン水360mLで希釈した5%テフロンプラ溶液に、 $0.18\times60\times60$ mmのカーボンペーパー(東理製TGP-H-060)を浸し、濾過し、吸引し、乾燥した後350℃で30分焼成して、テフロンを5%含有する撥水処理されたカーボンペーパーを得た。実施例1の触媒(A-1)57.6mg(触媒中のPt4.9g重量:28.8mg)、5%テフロンプラ溶液のPt4.9gおよび脱イオン水30mLを混合し、これを超音波分散機で分散して均一なスラリーとした。ハンズスレーパーを用いて、このスラリーを窒素ガスと共に、前記撥水処理されたカーボンペーパーの一方の面全体に塗布し、次に、これを室温で乾燥し、280℃で30分焼成して、触媒とテフロントからなる触媒層を得た。5%ナリオン溶液(アルドリッチ社製)1.0mLを脱イオン水0.7mLで希釈した液を注射器を用いて、前記触媒層の全面に塗布した後、室温で1時間乾燥し、次いで、80℃で1時間乾燥して、Pt+Ru:0.8mg/cm²、高分子電解質:0.7mg/cm²の触媒層を有する電極(AE-1)を得た。

[0039] 実施例6~8、比較例4~6

実施例の触媒(A-2)~(A-4)および比較例の触媒(C-1)~(C-3)を用い、上記実施例5と同様に、それぞれ電極(AE-2)~(AE-4)および(CE-1)~(CE-3)を得た。

実施例9

実施例5で得られた電極(AE-1)の触媒層に、0.

14

1×80×80mmのプロトン交換膜置かれたパールオスルホン重合体膜(デュポン社製ナリオン112)を重ね、さらにこの重合体膜に電極(CE-1)を、電極の触媒層が重合体膜に接するようにして重ねた。次に、ホットプレスを用いて、温度30℃、圧力0.0kg/cm²で10分間加熱、加圧し、電極(AE-1)をアノード、電極(CE-1)をカソードとする電解質膜-電極接合体(MAE-1)を得た。

実施例10~12、比較例7~9

電極(AE-2)~(AE-4)および(CE-1)~(CE-3)をそれぞれアノードとする以外は、実施例9と同様に、それぞれ電解質膜-電極接合体(MAE-2)~(MAE-4)および(MCE-1)~(MCE-3)を得た。

[0040] 性能評価例

撥水質カーボン板の片面の60×60mmの正方形の部分に、ピッチ2mmのガス分配用の溝を形成し、その周囲にフッ化ビニリデン/6フッ化プロピレン重合体(デュポン社製バイトン)製のOリングをはめ合わせて集電板を兼ねたガス分配板を2枚積層した。これらのガス分配板の溝を形成した部分を、先で作製した電解質膜-電極接合体(MAE-1)のアノードおよびカソードの各々のガス分配板に接するようにはめ合わせ、さらに、両側のガス分配板を、ガス供給用口およびガス排出用口を設けたステンレス板で挟み、ステンレス板の端部裏面所をボルトで均一に締め付けて、有効電極面積36cm²を有する固体高分子電解質型燃料電池の単電池を作製した。この単電池を70℃に加熱し、単電池のアノードおよびカソードの各電極のガス供給口に、80℃に加熱したバブリング式加湿器により加熱水蒸気を供給しながら、加湿器を通してアノードに水素ガスを120mL/分で、またカソードに酸素ガスを120mL/分で供給した。この時の電流密度5.00mA/cm²の定常状態における端子電圧(V1)は6.05mVであった。[0041] 次に、水素ガスの代わりに、水素ガスに30ppm濃度の一酸化炭素を混合したガスを5時間供給した。この時の電流密度5.00mA/cm²における端子電圧(V2)は5.32mVであった。その差V1-V2から、30ppm濃度の一酸化炭素による分極は7.3mVであった。電解質膜-電極接合体としてMAE-1の代わりに、(MAE-2)~(MAE-4)および(MCE-1)~(MCE-3)を用いた以外は上記と同様に分極を測定した。結果を表1に示す。

[表1]

15

アノード触媒	電極内の接合体	分画(mV)
A-1(本合金:Ru=2:1)	MAE-1	73
A-2(本合金:Ru=1:2.5)	MAE-2	62
A-3(本合金:Ru=3:1)	MAE-3	81
A-4(本合金:Ru=1:1.5)	MAE-4	77
C-1(Pt単相)	MCE-1	400
C-2(Pt-Ru合金触媒)	MCE-2	125
C-3(Pt+非晶質RuO ₂)	MCE-3	197

16

(注) 実施例(A-1~A-4)の触媒の析出内は、XRD測定による本合金の回折ピークと六方晶Ruの回折ピークとのピーク強度比を示す。比較例(C-1~C-3)の触媒の析出内は、相持された金属の状態を示す。表1から、本発明の電極触媒を用いたアノード電極を用いて作製された単電池は、分画が著しく小さく、一般化炭素に対する優れた耐炭素性を有することを示した。

【0043】

【発明の効果】 本発明の固体高分子電解質型燃料電池用*

【図1】

